

COPYRIGHT: 1999, JPO & Japio
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

11171960

June 29, 1999

ASSOCIATION POLYURETHANE RESIN AND THICKENER FOR EXTRUSION
MOLDING

INVENTOR: TSURUTA MANABU; MITSUZUKA MASAHICO; KAWABATA HIROTO

APPL-NO: 09343157

FILED-DATE: December 12, 1997

ASSIGNEE-AT-ISSUE: MITSUI CHEM INC

PUB-TYPE: June 29, 1999 - Un-examined patent application (A)

PUB-COUNTRY: Japan (JP)

IPC-MAIN-CL: C 08G018#48

IPC-ADDL-CL: B 28B003#20, C 04B024#28, C 04B028#2

ENGLISH-ABST:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject resin useful as an economical thickener for extrusion moldings having excellent shape retainability by adding a specified amount of a specific glycidyl ether compound to a specified water-soluble polyalkylene glycol in the presence of an alkali catalyst and subsequently reacting the addition product with a specified amount of a specific diisocyanate compound.

SOLUTION: This association polyurethane resin is obtained by adding (B) 0.1-10 g of a glycidyl ether compound of the formula $[R^{(n)} \text{ is a 6-21C alkyl or the like; (n) is 0-100}]$ (for example, dodecylglycidyl ether) to (A) 100 g of a water-soluble polyalkylene glycol having hydroxyl groups at both the ends and having a number-average mol.wt. of 400-100,000 (for example, polyethylene glycol) in the presence of an alkali catalyst such as potassium hydroxide, and subsequently reacting the reaction product with (C) a 3-18C diisocyanate compound (for example, hexamethylenediisocyanate) in a component A/ component C molar ratio of 1/(0.8-1.2). The obtained resin has a weight-average mol.wt. of 10,000-10,000,000.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-171960

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月28日

(51) IntCl⁴

識別記号

F I

C 0 8 G 18/48

C 0 8 G 18/48

B 2 8 B 3/20

B 2 8 B 3/20

K

C 0 4 B 24/28

C 0 4 B 24/28

Z

28/02

28/02

// C 0 4 B 103:44

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平9-343157

(22) 出願日

平成9年(1997)12月12日

(71) 出願人 00000:887

三井化学株式会社

東京都千代田区蔵が岡三丁目2番5号

(72) 発明者

鶴田 学

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

化学株式会社内

(72) 発明者

三塚 雅彦

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

化学株式会社内

(72) 発明者

川畑 裕人

東京都千代田区蔵が岡三丁目2番5号 三

井化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 会合性ポリウレタン樹脂および押出成形用増粘剤

(57) 【要約】

【解決手段】 ポリアルキレングリコール類(A)にアルカリ触媒でグリシジルエーテル類(B)を付加させ、これにジイソシアナート類(C)を反応させて得られる会合性ポリウレタン樹脂。

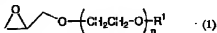
【効果】 本発明によって仮形成の高い安価な押出成形用増粘剤が利用できるようになった。またこの押出成形用増粘剤を用いることにより、より強度の向上した押出成形セメント板を得ることができるようになった。

【待許請求の範囲】

【請求項1】 両末端に水酸基を有する数平均分子量400～100,000の水溶性ポリアルキレングリコール(化合物A)に、アルカリ触媒の存在下で化学式1

(化1)

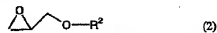
【化1】



(ただし、式中のR¹は炭素数6～21のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基またはアルケニル置換フェニル基であり、nは0～100の整数)表されるグリシジルエーテル類(化合物B)を、化合物Aの100g当たり0.1～10g付加させ、ついでこの付加物に炭素数が3～18のジソシアナート化合物(化合物D)を、化合物Aの1モル当たり0.8～1.2モル反応させて得られる、重量平均分子量が1万～1,000万の会合性ポリウレタン樹脂。

【請求項2】 両末端に水酸基を有する数平均分子量3,000～20,000の水溶性ポリエチレングリコール(化合物A')に、アルカリ触媒の存在下で、化学式2(化2)

【化2】



(ただし、式中のR²は炭素数8～18のアルキル基)で表されるグリシジルエーテル類(化合物B')を、化合物A'の100g当たり0.1～10g付加させ、ついでこの付加物に炭素数が3～18の鎖状乃至環状脂肪族ジソシアナート化合物(化合物D')を、化合物A'の1モル当たり0.8～1.2モル反応させて得られる、重量平均分子量が10万～100万の会合性ポリウレタン樹脂。

【請求項3】 化合物D乃至化合物D'がヘキサメチレンジソシアナート、イソホロンジソシアナート、ノルボルネンジソシアナートよりなる群から選択されるジソシアナート化合物である、請求項1又は2に記載の会合性ポリウレタン樹脂。

【請求項4】 2.5%水溶液粘度が5千～40万センチポアズである請求項1～3のいずれかに記載の会合性ポリウレタン樹脂。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の会合性ポリウレタン樹脂からなる押出成形用増粘剤。

【請求項6】 水硬性無機粉体と細骨材と請求項5に記載の押出成形用増粘剤と水を含むことを特徴とするセメント系材料押出成形用組成物。

【請求項7】 請求項6に記載のセメント系材料押出成形用組成物を押出成形して得られる強度の改善されたセメント系押出成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水溶性ポリアルキレングリコールを主な原料とする新規な会合性ポリウレタン樹脂、及び該高分子からなる押出成形用増粘剤、及び該増粘剤を含むことを特徴とするセメント系押出成形用組成物、及び該セメント系材料押出成形用組成物を押出成形して得られる強度の改善されたセメント系押出成形物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来からセメント、細骨材、繊維、水等からなるモルタルを真空押出成形機などで押出成形しセメント板等を製造する際に、押出中にモルタルから水を分離することなく成形するために(保水性の付与)、また押出直後の成形体の形状を保持するために(保形性の付与)、水溶性の増粘剤をモルタルに添加する必要があった(例えば特公昭43-7134)。十分な保水性を現現するためには高い溶液粘度が、また保形性を現現するためには溶液のチクソ性が必要なため、この増粘剤として現在はメチルセルロース(MC)、ヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)やヒドロキシエチルセルロース(HEC)などの水溶性セルロースエーテル類が専ら用いられている。ところが、セルロースエーテル類は原料に特定の天然パルプを用いる半合成高分子であるために比較的高価であり、押出成形品の原料コストを押し上げていた。またパルプの資源も限られており、より安価な工業原料から合成できる新しい成形用増粘剤が待たれていた。また、セルロースエーテル類は他の既存の水溶性増粘剤と比較すると高いチクソ性を有するといえ、より経済的に押出成形品を製造するにはまだ保形性が十分ではなく、より保形性の高い成形用増粘剤の開発が待たれていた。

【0003】

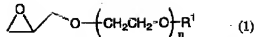
【発明が解決しようとする課題】セルロースエーテル類は原料に特定の天然パルプを用いるために比較的高価であった。また原料の天然パルプの資源も限られており、より安価な工業原料から合成できる押出成形用増粘剤が待たれていた。また既存の成形用増粘剤はセメント系材料の押出成形に用いるには保形性の点でまだ問題が残っていた。本発明の目的は、セルロースエーテル類に替わる、より経済的に保形性に優れた新しい押出成形用増粘剤を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の問題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、水溶性ポリアルキレングリコールを主原料とする新規な会合性高分子を見出し本発明を完成した。本発明は、両末端に水酸基を有する数平均分子量400～100,000の水溶性ポリアルキレングリコール(化合物A)に、アルカリ触媒の存在下で、化学式1(化3)

【0005】

【化3】

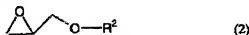


(ただし、式中のR¹は炭素数6〜21のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基またはアルケニル置換フェニル基であり、nは0〜100の整数)で表されるグリシジルエーテル類(化合物B)を、化合物Aの100g当たり0.1〜10g付加させ、ついでこの付加物に炭素数が3〜18のジソシアナート化合物(化合物D)を、化合物Aの1モル当たり0.8〜1.2モル反応させて得られる、重量平均分子量が1万〜1,000万の会合性ポリウレタン樹脂である。

【0006】また本発明は、両末端に水酸基を有する数平均分子3,000〜20,000の水溶性ポリエチレングリコール(化合物A')に、アルカリ触媒の存在下で、化学式2(化4)

【0007】

【化4】



(ただし、式中のR²は炭素数8〜18のアルキル基)で表されるグリシジルエーテル類(化合物B')を、化合物A'の100g当たり0.1〜10g付加させ、ついでこの付加物に炭素数が3〜18の脂肪族ジソシアナート化合物(化合物D')を、化合物A'の1モル当たり0.8〜1.2モル反応させて得られる、重量平均分子量が10万〜100万の会合性ポリウレタン樹脂である。

【0008】また本発明は、化合物D乃至化合物D'がヘキサメチレンジソシアナート、イソホロンジソシアナート、ノルボルネンジソシアナートよりなる群から選択されるジソシアナート化合物である該会合性ポリウレタン樹脂である。また本発明は、2.5%水溶液粘度が5千〜40万センチポアズである、該会合性ポリウレタン樹脂である。また本発明は、該会合性ポリウレタン樹脂からなる押出成形用増粘剤である。また本発明は、水硬性無機粉体と細骨材と該押出成形用増粘剤と水を含むことを特徴とするセメント系材料押出成形用組成物である。また本発明は、該セメント系材料押出成形用組成物を押出成形して得られる強度の改善されたセメント系押出成形物である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる水溶性ポリアルキレングリコール(化合物A)は、少なくとも高分子鎖の両末端に水酸基を有するアルキレンオキシサイド重合体である。単量体のアルキレンオキシサイドとしてはエチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイド、ブチレンオキシサイドなどがあるが、水溶性を高めるためにはエチレン

オキシサイドの含有率が60重量%以上であることが好ましい。より好ましくはエチレンオキシサイドの重合物(ポリエチレングリコール。以下PEGと略記する)を用いることである。

【0010】該ポリアルキレングリコールの分子量は数平均分子量で400〜100,000のもの好ましい。より好ましくは1,500〜50,000、更に好ましくは3,000〜20,000である。分子量が400未満では十分な水溶液粘度の増粘剤を得ることができない。また分子量が大きくなると反応速度が低下する傾向があるので、分子量が10万を超えると十分な水溶液粘度の増粘剤が得られないことがある。分子量が3,000〜20,000の範囲で、十分な水溶液粘度を示す製品が最も得られ易い。最も好ましいのは分子量が3,000〜20,000のポリエチレングリコール(化合物A')を用いることである。

【0011】本発明で用いられる化合物Bとしては、炭素数が6〜21のアルコール類のグリシジルエーテル類、該アルコール類のエチレンオキシサイド付加物のグリシジルエーテル類、フェノールのグリシジルエーテル、炭素数が7〜21のアルキル置換乃至アルケニル置換フェノール類のグリシジルエーテル類、該アルキル置換乃至アルケニル置換フェノール類のエチレンオキシサイド付加物のグリシジルエーテル類などが挙げられる。炭素数が6より小さい疎水性が弱すぎて十分な水溶液粘度を示す製品が得られない。また炭素数が21より大きいと疎水性が強すぎて水に溶解し難くなる。より好ましくは、炭素数が8〜18のアルコール類のグリシジルエーテル類(化合物B')を用いることである。

【0012】アルコール類のグリシジルエーテル類としては、具体的には、グリシジロキチルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、2-メチルオキチルグリシジルエーテル、グリシジロニルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、グリシジラウリルエーテル、グリシジロトリデシルエーテル、グリシジロテトラデシルエーテル、グリシジロペンタデシルエーテル、グリシジロヘキサデシルエーテル、グリシジロステアリルエーテルなどの、1級乃至2級アルコール類のグリシジルエーテルが挙げられる。

【0013】アルキル置換乃至アルケニル置換フェノール類のグリシジルエーテル類としては、具体的には、4-エチルフェニルグリシジルエーテル、4-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、グリシジル-4-ノニルフェニルエーテル、グリシジル-3-オ-ペンタデカジェニルフェニルエーテルなどが挙げられる。その他のグリシジルエーテル類としては、2-ビスフェノールグリシジルエーテル、ベンジルグリシジルエーテル、n-ナフチルグリシジルエーテル、3-エ-2-(パーフルオロヘキシル)エトキシ-1,2-エポキシプロパン

どの化合物が挙げられる。該アルコール類や該アルキル置換乃至アルケニル置換フェノール類のエチレンオキサイド付加物のグリシジルエーテル類も用いることができる。エチレンオキサイドの付加数は1~100程度が適当である。付加数が100を超えると十分な水溶液粘度の製品が得られない。より好ましくは、付加数が1~20程度である。具体的にはラウリルアルコール-エチレンオキサイド付加物のグリシジルエーテル、4-tert-ブチルフェノール-エチレンオキサイド付加物のグリシジルエーテルや4-ノニルフェノール-エチレンオキサイド付加物のグリシジルエーテルなどが例として挙げられる。

【0014】本発明では、塩基性触媒の存在下に該化合物Bを該化合物Aに付加させることを特徴とするが、ここでいう塩基性触媒とは、トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの3級アミン類や、1,8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン(通称DBU)、2-tert-ブチルイミノ-2-ジメチルアミノ-1, 3-ジメチルペルヒドロ-1, 3, 2-ジアザホスホリン(通称BEMP)やフォスファゼン類などの有機塩基性触媒、各種の塩基性金属水酸化物、各種の塩基性金属炭酸化物、各種の塩基性金属炭酸塩、各種の金属水素化物、アルカリ金属、各種のアルカリ金属アルコラートなどの、ホリルキレングリコールの末端の硫酸基からH⁺を引き抜いて、アルコラートアニオンを生じさせるものを用いている。

【0015】フォスファゼン類としては、tert-ブチルイミノトリス(ジメチルアミノ)ホスホラン、tert-ブチルイミノトリス(ピロリジノ)ホスホラン、tert-オクチルイミノトリス(ジメチルアミノ)ホスホラン、1-エチル-2, 2, 4, 4-ヘンタキス(ジメチルアミノ)-2λ⁵, 4λ⁵-カテナジ(ホスファゼン)、1-tert-ブチル-4, 4, 4-トリス(ジメチルアミノ)-2, 2-ビス[トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ]-2λ⁵, 4λ⁵-カテナジ(ホスファゼン)、1-tert-オクチル-4, 4, 4-トリス(ジメチルアミノ)-2, 2-ビス[トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ]-2λ⁵, 4λ⁵-カテナジ(ホスファゼン)などが挙げられる。

【0016】他の有機塩基類としては、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン(通称DBU)、1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン(通称DABCO)、2-tert-ブチルイミノ-2-ジメチルアミノ-1, 3-ジメチルペルヒドロ-1, 3, 2-ジアザホスホリン(通称BEMP)などが挙げられる。

【0017】塩基性金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、水酸化

カルシウム、水酸化ストロンチウムおよび水酸化バリウムなどが挙げられる。塩基性金属炭酸化物としては、炭酸亜鉛、炭酸チタン、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウムおよび炭酸バリウムなどが挙げられる。塩基性金属炭酸塩としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウムおよび炭酸バリウムなどが挙げられる。

【0018】金属水素化物としては、水酸化リチウムアルミニウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウムおよび水酸化バリウムなどが挙げられる。

【0019】アルカリ金属としては、リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウムおよびセシウムが挙げられる。アルカリ金属アルコラートとしては、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ルビジウムメトキシド、セシウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、ルビジウムエトキシドおよびセシウムエトキシドなどが挙げられる。なかでも、フォスファゼン類、塩基性金属水酸化物、金属水素化物、アルカリ金属アルコラートがより好ましい。

【0020】更に好ましくは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、セシウムメトキシドである。また本発明で用いられるジイソシアナート化合物(化合物D)は、鎖状脂肪族ジイソシアナート類、環状脂肪族ジイソシアナート類、芳香族ジイソシアナート類などよりなる一群のジイソシアナート化合物から選ばれた炭素数が3~18のジイソシアナート化合物である。

【0021】鎖状脂肪族ジイソシアナート類は、NCO基の間を直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基で繋いだ構造をもつジイソシアナート化合物であり、具体例としては、メチレンジイソシアナート、エチレンジイソシアナート、トリメチレンジイソシアナート、1-メチルエチレンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナート、ペンタメチレンジイソシアナート、2-メチルブタン-1, 4-ジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート(HDI)、ヘプタメチレンジイソシアナート、2, 2'-ジメチルペンタン-1, 5-ジイソシアナート、オクタメチレンジイソシアナート、2, 5-ジメチルヘキサン-1, 6-ジイソシアナート、2, 2, 4-トリメチルペンタン-1, 5-ジイソシアナート、ノナメチレンジイソシアナート、2, 2, 4-トリメチルヘキサンジイソシアナート、2, 4, 4-トリメチルヘキサンジイソシアナート、デカメチレンジイソシアナート、ウンデカメチレンジイソシアナート、ドデカメチレンジイソシアナート、トリデカメチレンジイソシアナート

ト、テトラデカメチレンジイソシアナート、ペンタデカメチレンジイソシアナート、ヘキサデカメチレンジイソシアナートなどが挙げられる。

【0022】環状脂肪族ジイソシアナート類は、NCO基の間を繋ぐアルキレン基が環状構造をもつジイソシアナート化合物であり、具体例としては、シクロヘキサ-1, 2-ジイソシアナート、シクロヘキサ-1, 3-ジイソシアナート、シクロヘキサ-1, 4-ジイソシアナート、1-メチルシクロヘキサ-2, 4-ジイソシアナート、1-エチルシクロヘキサ-2, 4-ジイソシアナート、1, 5-ジメチルシクロヘキサ-1, 3-ジイソシアナート、1, 2-ジメチルシクロヘキサ- ω , ω' -ジイソシアナート、1, 4-ジメチルシクロヘキサ- ω , ω' -ジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート (IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、ジシクロヘキシルメチルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、ジシクロヘキシルジメチルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、2, 2'-ジメチルジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、4, 4'-メチレンビス (イソシアナト)シクロヘキサ-1, ノルボルネンジイソシアナートなどが挙げられる。

【0023】芳香族ジイソシアナート類は、NCO基の間をフェニレン基、アルキル置換フェニレン基およびアラルキレン基などの芳香族基ないし芳香族基を含有する炭化水素基で繋いだジイソシアナート化合物であり、具体例としては、1, 3-および1, 4-フェニレンジイソシアナート、1-メチル-2, 4-フェニレンジイソシアナート (2, 4-TDI)、1-メチル-2, 6-フェニレンジイソシアナート (2, 6-TDI)、1-メチル-2, 5-フェニレンジイソシアナート、1-メチル-3, 5-フェニレンジイソシアナート、1-エチル-2, 4-フェニレンジイソシアナート、1-イソプロピル-2, 4-フェニレンジイソシアナート、1, 3-

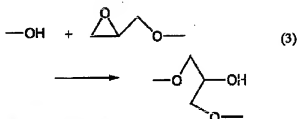
-ジメチル-2, 4-フェニレンジイソシアナート、1, 3-ジメチル-4, 6-フェニレンジイソシアナート、1, 4-ジメチル-2, 5-フェニレンジイソシアナート、ジエチルベンゼンジイソシアナート、ジイソプロピルベンゼンジイソシアナート、1-メチル-3, 5-ジエチルベンゼン-2, 4-ジイソシアナート、3-メチル-1, 5-ジエチルベンゼン-2, 4-ジイソシアナート、1, 3, 5-トリエチルベンゼン-2, 4-ジイソシアナート、ナフタリン-1, 4-ジイソシアナート、ナフタリン-1, 5-ジイソシアナート、1-メチルナフタリン-1, 5-ジイソシアナート、ナフタリン-2, 6-ジイソシアナート、ナフタリン-2, 7-ジイソシアナート、1, 1-ジナフチル-2, 2'-ジイソシアナート、ビフェニル-2, 4'-ジイソシアナート、ビフェニル-4, 4'-ジイソシアナート、3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアナート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、ジフェニルメタン-2, 2'-ジイソシアナート、ジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアナートなどが挙げられる。

【0024】ただし、TDIなどの芳香族ジイソシアナートを用いて製造した高分子は、セメント系材料の押出成形用増粘剤として用いる場合には、強塩基性であるモルタル中で経時変化をきたし、混練後時間とともに用増粘剤としての効果が低下することがある。従って、セメント系材料の押出成形用増粘剤として用いる場合には、鎖状脂肪族ジイソシアナートや環状脂肪族ジイソシアナートを用いることがより好ましい。更に好ましくはヘキサメチレンジイソシアナート (HDI)、イソホロンジイソシアナート (IPDI)、ノルボルネンジイソシアナートを用いることである。

【0025】化合物Aの水酸基と化合物Bのエポキシ基の反応は化学式3 (化5)

【0026】

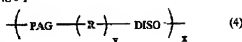
【化5】



で表されるようなオキシラン環の開環反応であり、反応後に新たに水酸基が生じる。この水酸基は化合物Aの水酸基と同様に化合物DのNCO基と反応しうる。従って生成する高分子の分子構造は複雑であり反応条件により異なるが、主な主鎖の構造は化学式4 (化6)

【0027】

【化6】



(式中のPAGはポリアルキレングリコール、DISO

はジソシアナート、Rは疎水基を有する化合物B、 x は繰り返し単位の数で2〜2,000の整数、 y は化合物Bのグラフト率で0.001〜10で表される。

【0028】高分子の末端のみならず、高分子の主鎖に会合性の疎水基がグラフトしていることが本発明の高分子の特長の一つである。高分子の主鎖に疎水基をグラフトさせることにより、高分子の分子量と疎水基の導入量を独立して制御し、モルタルに高いタクソ性を付与することができる。

【0029】以下に製造方法を説明する。攪拌装置、原料導入機構、温度制御機構を有する反応容器内に不活性ガスで置換する。化合物Aを反応容器へ仕込み、場合によっては溶媒を加える。反応容器を設定された反応温度に制御しつつ触媒を加える。容器内を攪拌しつつ化合物Bを反応容器へ導入する。導入方法は特に限定するものではない。連続的に導入しても断続的に導入してもよい。

【0030】触媒は必ずしも反応前に化合物Aに添加する必要はなく、化合物Aに化合物Bを加えた後に触媒を加え、反応を開始することも可能である。または、化合物Bに予め触媒を添加しておき、これらを化合物Aに加え反応させることも可能である。ただし、触媒として塩基性金属水酸化物、金属水素化合物およびアルカリ金属アルコラートを用いる場合には、触媒を反応前に化合物Aに添加し、生成した水やアルコールを減圧留去などにより除去することがより好ましい。

【0031】反応に用いる触媒の量は、触媒の種類によっても異なるには言えないが、化合物Aの1モル当たり0.0001〜1モル、より好ましくは0.01〜0.5モル程度が適当である。

【0032】反応は無溶媒で行うこともできるが、生成物の溶解粘度を下げるために溶媒を用いて反応させることもできる。溶媒としては、四塩化炭素、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクレンなどのハロゲン系溶剤や、キシレン、トルエン、ベンゼンなどの芳香族系溶剤や、デカン、オクタン、ヘプタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ペンタンなどの飽和炭化水素系溶剤や、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系溶剤や、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、ジメチルケトンなどのケトン系溶剤や、酢酸エチル、酢酸メチルなどのエステル系溶剤、などの活性水素を持たない溶剤を用いることができる。

【0033】反応に用いる化合物Bの量は、化合物Aの100g当たり0.1〜10g、より好ましくは0.5〜10g、更に好ましくは0.5〜5gが適当である。化合物Bを添加後、所定の反応温度で反応させる。反応温度は用いるグリシジルエーテルによっても異なるが、60〜180℃、より好ましくは80〜120℃程度が適当である。60℃より低温では反応が遅くなり経済的

でない。また180℃を超えると熱分解の恐れがある。反応時間は用いたグリシジルエーテルや反応温度などによっても異なるが、1分〜5時間程度で十分である。化合物Bがほぼ化合物Aに付加したら、適当な量により塩基触媒を中和するか、吸着剤などにより塩基触媒を除去することが好ましい。塩基触媒が活性のままイソシアナート類を添加すると、好ましくない副反応を生じる恐れがある。

【0034】中和に用いる酸類は特に限定するものではないが、例えば、リン酸、硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸や、酢酸、乳酸、安息香酸などの有機酸を用いることができる。中和後、化合物Dを添加し、所定の反応温度で所定の反応時間反応させる。反応に用いる化合物Dの量は、化合物Aの1モル当たり0.8〜1.2モル、より好ましくは0.9〜1.1モル、更に好ましくは0.95〜1.05モルが適当である。反応温度は用いるイソシアナートによっても異なるが、60〜180℃、より好ましくは80〜120℃程度が適当である。60℃より低温では反応が遅くなり経済的でない。また180℃を超えると熱分解の恐れがある。イソシアナートとの反応は無触媒でも進行するが、触媒を用いることもできる。触媒は特に限定するものではなく、通常のイソシアナートとアルコールの反応に用いる触媒が利用できる。例えば、アミン系触媒、スズ系触媒や水銀系触媒などがある。

【0035】アミン系触媒としては、トリエチルアミン、1,3-ビスジメチルアミノブタン(TMBDA)、N-エチルモルホリン(NEM)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]7ウンデセン(DBU)、1,4-ジメチルピペラジン(DMP)などが例として挙げられる。スズ系触媒としては、ジオクタノート錫、ジブチルジ(ドデシルチオ)スタナン(U1E-1)、ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)などがある。水銀系触媒としてはフェニル水銀プロピオネート(Metasol57)などがある。

【0036】なかでも錫触媒DBTDLは代表的な触媒である。反応時間は反応温度や触媒の種類、濃度などによっても異なるが、1分〜2時間程度で十分である。所定の反応時間後に生成物を反応容器から取り出し、フレーク状、粉末状や溶液などに加工して製品とする。本発明により2.5%水溶液粘度(高分子濃度が2.5重量%の水溶液の25℃での粘度を、回転粘度計を用いて回転数Grpmで測定した値)がおよそ千から50万センチポアズ(cP)の会合性高分子が得られる。特に押出成形用増粘剤として用いるには、2.5%水溶液粘度が5,000〜400,000cPのものがより適している。更に好ましくは20,000〜300,000cPのものである。2.5%水溶液粘度が5,000cP未満のものは保水性が不十分で、押出成形時に水を分離し

易い。また2.5%水溶液粘度が400,000cPを超えるものは粘着力が強すぎて押出成形速度が低下しやすい。

【0037】本発明により得られる高分子の重量平均分子量はおよそ1万から1,000万の範囲にある。特に押出成形用増粘剤として用いるには、重量平均分子量が10万〜1,000万の範囲の高分子がより適している。更に好ましくは重量平均分子量が10万〜100万の高分子である。重量平均分子量が10万未満では水溶液粘度が十分でないことが多い。また重量平均分子量が1,000万を超えると水溶液が電解性をもつために、押出成形用増粘剤として適さないことがある。これらの会合性高分子はセメント系材料、石膏などの水硬性粉体やアルミナ、チタニア、ジルコニア、その他各種のセラミクス粉体などの無機粉体を水と混練して押出成形する際の押出成形用増粘剤（押出成形助剤）として用いることができる。

【0038】またこれらの会合性高分子は左官用モルタルの増粘剤、型枠成形用コンクリートの増粘剤、遠心成形用コンクリートの増粘剤、水中不分散コンクリートの増粘剤などのモルタル・コンクリート用増粘剤としても用いることができる。これらの会合性高分子はフレーク状の固体で、または水溶液やアルコールなどの溶剤に希釈して用いることもできるが、押出成形用増粘剤として用いるには、取り扱い易さなどから粉体で用いるのがより好ましい。粉体の粒径は16メッシュ以下のものを用いるのが好ましい。粒径が16メッシュを超える粉体は溶解性が劣ることがある。該押出成形用増粘剤は該会合性高分子を主成分として、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、希釈材などを含んではよい。

【0039】本発明で用いられるセメント系材料押出成形用組成物は、従来から押出成形用増粘剤として用いられているメチルセルロースやヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロースエーテル類の替わりに本発明による成形用増粘剤を含むことを除けば、他の組成については公知のセメント系材料押出成形用組成物と同等のもので有効に用いられる。具体的には普通ポルトランドセメント、特殊ポルトランドセメント、高炉セメント、フライアッシュセメント、アルミナセメント、石膏などの水硬性粉体を主成分とし、水と成形用増粘剤を含む。他の成分として、砂などの細骨材や石礫、ロックワール、ガラス繊維、炭素繊維、ポリマー繊維、ノルパ等の各種繊維が加えられる。細骨材は必ずしも必須ではないが、押出成形の寸法精度の向上と原料のコストを低減させるために通常用いられる。繊維類は必ずしも必須ではないが、成形体の保形性を高めるために通常は添加される。その他にもバーライト、パーミクタイト、シラスバルーン、軽石、発泡コンクリート破砕物、発泡プラスチック破砕物等の軽量骨材やフライアッシュ、シリカヒューム、ベントナイト、粘土等の無機材料や各種減水剤、界

面活性剤、消泡剤等を含んではよい。

【0040】本発明の押出成形用増粘剤の添加量は、用いるモルタルの組成によっても異なるが、押出成形用組成物中の水硬性粉体に対して通常0.1〜5重量%程度、より好ましくは0.2〜3重量%、更に好ましくは0.5〜1.5重量%が適当である。0.1重量%未満では十分な増粘剤の効果が得られないことがある。また5重量%を超えて添加量が増えれば粘着性が強すぎ、生産性が低下するので好ましくない。最適な添加量は該組成物の組成や押出成形機の能力、成形体の形態等の具体的成形条件により異なるが、一般的に従来添加していたセルロースエーテル類の0.5〜1.0重量%程度で充分である。添加方法はフレーク状や粉体の押出成形用増粘剤をセメント組成物の他の成分と、乾燥したまま攪拌混合してもよいし、押出成形用増粘剤を水溶液としセメント組成物の他の成分に加えてもよい。勿論、押出成形用増粘剤として本発明の成形用増粘剤とセルロースエーテル類、ポリアクリルアミド系ポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール等の他の既知の増粘剤を併用して用いることもできる。

【0041】該組成物に含まれる水の比率は、用いる細骨材や繊維の種類や量などにより異なり一概には言えないが、セメントなど水硬性粉体に対する水の重量比（水/セメント比）は0.2〜1の範囲が好ましい。より好ましくは0.3〜0.7、更に好ましくは0.35〜0.5が適当である。水/セメント比が1を超えると十分な曲げ強度が得られないことがある。また0.2未満ではセメントの水和に要する水分が不足し、やはり曲げ強度の高い成形体が得られないことがある。特に高強度の成形体を得るには水/セメント比が0.3〜0.7の範囲にあることがより好ましい。更に好ましくは、水/セメント比が0.35〜0.5の範囲であり、この範囲で最も高い強度の成形体が得られやすい。

【0042】細骨材や繊維の添加量は特に限定するものではなく、通常の押出成形に用いるモルタルと同程度であればよいが、典型的には砂等の細骨材はセメントなどの水硬性粉体に対して10〜500重量%程度、繊維はセメントなどの水硬性粉体に対して0.1〜10重量%程度である。

【0043】これらのセメント系材料組成物は、混練機で混練後、セメント系材料押出成形機で押出成形する等、従来の方で押出成形することができる。混練方法は特に限定するものではないが、一般的には押出成形用のモルタルの製造はセメント、細骨材、増粘剤、繊維が入った各ホッパーからミキサー内に各成分を必要量投入し、十分混合した後、水を必要量加えてさらに混合し、これをユードー等に移して混練する。混練された組成物は真真空押出成形機等によりセメント板などの成形体に成形される。該成形体は水素気発生やオートクレープ養生され製品となる。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明するが、勿論本発明はこの実施例に限られるものではない。2.5%水溶液粘度は2.5重量%の水溶液を25℃において、B型回転粘度計を用い、回転数6rpmで測定した値である。重量平均分子量は、クロロホルムを溶媒に用い、標準ポリスチレンで校正したGPCにより求めた値である。

【0045】(合成例)

実施例1

500mlのガラス製セパラブルフラスコに市販のPEG#6000(純正化学、数平均分子量8,500)を50g仕込み、窒素シールド下で100℃にて溶融した。これにKOHを0.1g加え、攪拌しながら150℃で3時間、水を減圧下(3mmHg)で留去した。100℃まで温度を下げ、フラスコ内を攪拌しながら、ドデシルグリシジルエーテル(アルドリッチ試薬を蒸留精製したもの)2.5gをフラスコ内に添加し、3時間攪拌し

ながら反応させた。80℃まで温度を下げ、安息香酸(純正化学)0.22gで中和し、ヘキサメチレンジソシアナート(関東化学)1.0gを添加した。触媒としてDBTDL5%溶液を0.1ml添加し、攪拌を続けた。10分後に攪拌を停止し、さらに2時間反応させた。反応終了後に生成物をフラスコから取り出し放冷した。これを液体窒素で冷却し、電動ミルで粒径1mm(16メッシュ)以下に粉砕した。2.5%水溶液粘度は300,000cP、GPCによる重量平均分子量は50万であった。

【0046】実施例2～7

PEGの分子量、グリシジルエーテルの種類、NCO/OH比を代えて、実施例1と同様の実験を行った。結果を表1に纏める。表中のグリシジルエーテルの量はPEGに対する重量%である。

【0047】

【表1】

表1 合成高分子の特性

実施例	PEGの分子量	グリシジルエーテルの種類	グリシジルエーテルの量(重量%)	NCO/OH	2.5%水溶液粘度(25℃)	重量平均分子量
1	8,500	ドデシルグリシジルエーテル	5.0	1.0	300,000	500,000
2	8,500	テトラヒドログリシジルエーテル	2.5	1.0	100,000	450,000
3	8,500	ヘキサグリシジルエーテル	0.5	1.0	20,000	500,000
4	20,000	2-エポキシグリシジルエーテル	5.0	1.0	400,000	1,000,000
5	3,000	2-エポキシグリシジルエーテル	10	1.0	75,000	150,000
6	8,500	ヘキサグリシジルエーテル	0.1	1.2	5,000	200,000
7	8,500	ドデシルグリシジルエーテル	5.0	0.8	20,000	100,000

【0048】(押出成形試験)普通ポルトランドセメント100重量部、標準砂100重量部、ビニロン繊維(ユニチカビニロンタイプABセミアード)1.5重量部所定量の増粘剤を加え、高速ミキサー(宮崎鉄工製MHS-100)で3分間混合しセメント系材料押出成形用組成物を得た。この組成物に水/セメント比が0.35になるように水を加え、更に3分間混合した。このモルタルをスクリュース式の混練機(宮崎鉄工製MP-30-1)で混練した。この混練物をスクリュース式の真空押出成形機(宮崎鉄工製FM-30-1)を用い、一定の押出速度で厚さ10mm、幅20mmの板状に押出成形した。成形体を28日間水中養生した。養生後の曲げ強度を測定した。

【0049】表2に実施例および比較例に用いた増粘剤の種類と添加量(セメントに対する重量%)、成形時の

水分離の有無、成形体の保形性、養生後の曲げ強度を示した。水分離の有無の判定は、押出成形時にダイス部分からの水の流出を観察し、水分離がない場合は良

(○)、水分離が認められる場合は不良(×)とした。成形体の保形性の判定は、成形体を間隔20cmで配置した2個のブロックの間に水平に載せ、1分後に成形体中央部が垂直方向に垂れ下がった距離を計り、これが2cm未満であれば良(○)、2cm以上3cm未満であれば可(△)、3cm以上であれば不良(×)とした。曲げ強度はJIS R-5201に準じて測定した。比較例としては、市販品の増粘剤として、従来押出成形に用いられてきたドデシルプロピルメチルセルロース(信越化学製90SH-30000)を用いた例および増粘剤を添加しない例を示した。

【0050】

【表2】

表2 押出成形試験の結果

実験番号	成形助剤の種類	成形助剤の添加量 (対セメント重量%)	水分離 の有無	保形性	曲げ強度 (kg/cm ²)
実施例 7	実施例 1	1.0	○	○	120
実施例 8	実施例 2	1.0	○	○	125
実施例 9	実施例 3	1.5	○	○	125
実施例 10	実施例 4	1.0	○	○	125
実施例 11	実施例 5	1.0	○	○	120
実施例 12	実施例 6	1.5	○	△	120
実施例 13	実施例 7	1.5	○	○	120
比較例 1	市販品	1.5	○	×	100
比較例 2	無添加	—	×	—	—

*：比較例2は押出時に水が分離し成形できなかったため、成形体の保形性、曲げ強度は測定できなかった。

表2から本発明による増粘剤は市販品と比較して、添加量が市販品の2/3～等量でも保形性に優れており、同時に成形体の曲げ強度も向上していることが明らかである。

【0051】

【発明の効果】本発明によって保形性の高い安価な押出成形用増粘剤が利用できるようになった。またこの押出成形用増粘剤を用いることにより、より強度の向上した押出成形セメント板を得ることができるようになった。